

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-216469

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

B41M 5/28

G03C 1/52

(21)Application number : 08-027096

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1996

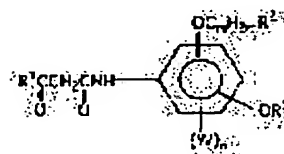
(72)Inventor : NIGORIKAWA KAZUNORI
KAWAKAMI HIROSHI

(54) THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL

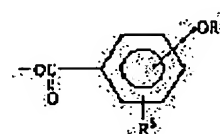
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a yellow coloring diazo thermosensitive recording material which improves the preservability before recording and has excellent coloring properties by incorporating at least one type of anilide derivative represented by a specific formula as a coupler contained in a thermal recording layer to color in reaction with diazonium salt compound at the time of heating.

SOLUTION: In the thermosensitive recording material having a thermal recording layer containing diazonium chloride compound and coupler for coloring in reaction with the diazonium chloride compound at the time of heating on a support, at least one type of anilide derivative represented by a formula I is contained as the coupler. In the formula I, R¹, R³ are alkyl group, R² is a group represented by a formula II or III, m is integer of 2 to 9, W is halogen atom, n is integer of 0 to 3, and in the formula II, R⁴ is hydrogen atom or -CH(R⁷)CONH₂, R⁵ is hydrogen atom or halogen atom, R⁷ is hydrogen atom or alkyl group, and in the formula III, Z is -CO- or -SO₂-, and R⁶ is hydrogen atom or halogen atom.



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216469

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/30		B 4 1 M 5/18	1 0 2 T
	5/28		G 0 3 C 1/52	A
G 0 3 C	1/52			B
			B 4 1 M 5/18	1 0 2 S
				1 1 2
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-27096

(22) 出願日 平成8年(1996)2月14日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 濁川 和則

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 川上 浩

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

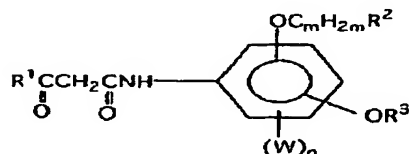
(57) 【要約】

【課題】 記録前の保存性、発色性に優れた黄発色型の
ジアゾ感熱記録材料を提供する。【解決手段】 支持体上に、ジアゾニウム塩化合物とカ
プラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料に
おいて、該感熱記録層中に、カプラーとして、一般式

(1) で表されるアニリド誘導体を含む。

一般式 (1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれアルキル基またはアリール基を、 R^2 は置換ベンゾイルオキシ基または置換フェノキシ基を、 m は 2 ~ 9 の整数を、 W はハロゲン原子またはアルキル基を、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。)

1

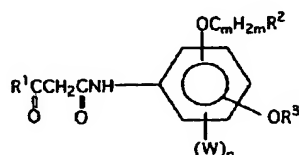
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して発色するカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、

該カプラーとして下記一般式 (1) で表されるアニリド誘導体の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

一般式 (1)

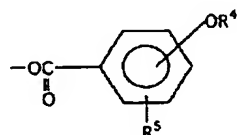
【化 1】



(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれアルキル基またはアリール基を、 R^2 は下記一般式 (2) または下記一般式 (3) で表される基を、 m は 2 ~ 9 の整数を、 W はハロゲン原子またはアルキル基を、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。

一般式 (2)

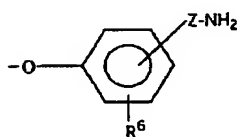
【化 2】



式中、 R^4 は水素原子または $-CH(R^7)CONH_2$ を、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 R^7 は水素原子またはアルキル基を表す。

一般式 (3)

【化 3】



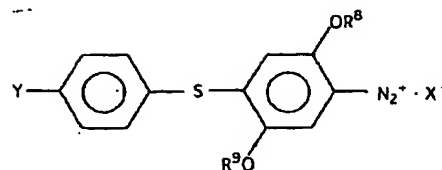
式中、 Z は $-CO-$ または $-SO_2-$ を、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。))

【請求項 2】 前記ジアゾニウム塩化合物が下記一般式 (4) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

一般式 (4)

【化 4】

2



(式中、 Y は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を、 R^8 、 R^9 はそれぞれアルキル基を、 X^- はポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン及びヘキサフルオロリン酸イオンから選ばれる対アニオンを表す。)

【請求項 3】 前記ジアゾニウム塩化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジアゾニウム塩化合物の感光性を利用した記録材料に関する。更に詳しくは、発色性及び記録前保存性を改良した黄発色型のジアゾ感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料の高性能化に伴って、ジアゾニウム塩化合物とカプラーを用いたジアゾ感熱記録材料において、黄発色性であり、記録前保存性、発色濃度を向上した感熱記録材料が強く要請されている。ジアゾニウム塩化合物の感光性を利用した記録材料としては大別すると湿式現像型、乾式現像型、熱現像型の三つのタイプに分類でき、これらの特徴については特開平 7-223368 号等に詳しい。これらのタイプの中で熱現像型は湿式現像型や乾式現像型と違い現像液不要のために保守上のメリットを有している。

【0003】 熱現像型において、ジアゾニウム塩化合物、カプラーを含有する層を設けた材料を加熱して所望の発色濃度を得るためには、加熱により各成分が瞬時に溶解、拡散、反応して発色色素を生成させる必要があるが、この反応時に系を塩基性にするのが反応を促進させる効果があり好ましい。従って、加熱で実用上大きな障害とならない程度の記録速度をもつ感熱記録材料を作成するためには、塩基性物質を塗層中に含有させることが必須要件となる。

【0004】 一方、感熱記録材料にとって記録前保存中に地肌部が着色してきたり、発色濃度が低下してきたりすることをできるだけ抑えることも必須条件である。ここで加熱温度が低くても十分に発色して高濃度得られるような材料を設計すると、当然のことながら記録前に室温に保存している間でも発色反応が起こる可能性があり、白くしなければならぬ地肌部が着色してくる現象と

して現れる。この問題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、支持体上にジアゾニウム塩化合物、カブラー及び塩基性物質を含有する熱現像し得る感光層を設けた記録材料において、該ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルの中に含有させること、更に、塩基性物質の探索、マイクロカプセルの作り方などの観点からも検討を続け、記録前保存中の地肌着色を抑えることに成功した(特開平2-54251号)。ところが、さらなる発色性の向上を図ろうとすると記録前の地肌部の保存性が悪化する欠点があった。例えば、黄～橙色用アゾ色素のカブラーとして、アシルアセトアニリド型の化合物が広く用いられているが、この中で3-オキソブタン酸2', 5'-ジメトキシ-4'-クロロアニリドは、発色性の高いカブラーとして知られている。しかしながら、このカブラーは塩基を共存させると記録前に一部が発色反応を生じ、地肌部が着色する欠点を有していた。またアシルアセトアニリド化合物として、特開平4-201483号公報記載の化合物が知られており、これらの化合物は記録前の発色反応は起こさないものの、記録時に十分な発色性を有してはいない。このように、黄発色性を有し、記録前保存中の地肌着色を抑え、優れた発色濃度を同時に満足する感熱記録材料は未だ得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事実に鑑みてなされたもので、記録前の保存性(生保存性)が改良され、発色性に優れた黄発色型のジアゾ感熱記録材料を提供することを目的とする。

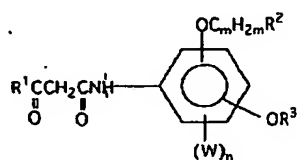
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、特にカブラー、さらにジアゾニウム塩化合物に着目し、鋭意検討を行った結果、下記的手段により、得られる感熱記録材料は生保存性、発色性が改良され、黄発色性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、(1)本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して発色するカブラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カブラーとして下記一般式(1)で表されるアニリド誘導体の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

一般式(1)

【0007】

【化5】

【0008】(式中、R¹、R³はそれぞれアルキル基

10

20

30

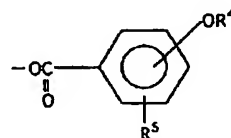
40

またはアリール基を、R²は下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される基を、mは2～9の整数を、Wはハロゲン原子またはアルキル基を、nは0～3の整数を表す。

一般式(2)

【0009】

【化6】

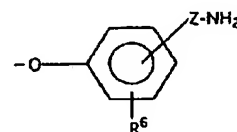
【0010】式中、R⁴は水素原子または-CH

(R⁷)CONH₂を、R⁵は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、R⁷は水素原子またはアルキル基を表す。

一般式(3)

【0011】

【化7】

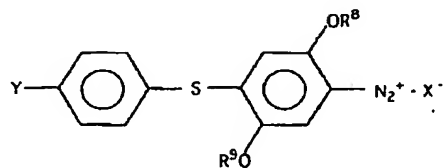


【0012】式中、Zは-CO-または-SO₂-を、R⁶は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す。)

(2)本発明の感熱記録材料は、前(1)項において、前記ジアゾニウム塩化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする。一般式(4)

【0013】

【化8】



【0014】(式中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を、R⁸、R⁹はそれぞれアルキル基を、X⁻はポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン及びヘキサフルオロリン酸イオンから選ばれる対アニオンを表す。)

(3)本発明の感熱記録材料は、前(1)項または(2)項において、前記ジアゾニウム塩化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする。

【0015】一般式(1)において、R¹で表されるア

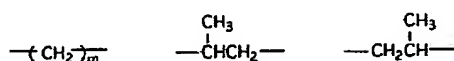
ルキル基としては総炭素数1~10のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

【0016】一般式(1)において、 R^1 で表されるアリール基としては総炭素数6~20のアリール基であり、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはフェニル基が挙げられる。

【0017】一般式(1)において、 $-C_m H_{2m}-$ で示される連結基としては以下に示す構造が挙げられる。

【0018】

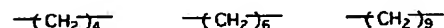
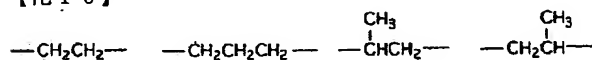
【化9】



【0019】効果の点から好ましくは以下に示す構造が挙げられる。

【0020】

【化10】



【0021】一般式(1)において、 R^3 で表されるアルキル基としては総炭素数1~15のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ウンデシル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ウンデシル基が挙げられる。

【0022】一般式(1)において、 R^3 で表されるアリール基としては総炭素数6~20のアリール基であり、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはフェニル基が挙げられる。

【0023】一般式(1)において、 $(W)_n$ の n が0 (W 基がない) の場合、つまり水素原子となるが、効果の点から好ましい。一般式(1)において、 W で表されるハロゲン原子としては塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から好ましくは塩素原子が挙げられる。一般式(1)において、 W で表されるアルキ

ル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメチル基が挙げられる。

【0024】一般式(2)において、 R^4 が水素原子である場合、効果の点から好ましい。一般式(2)において、 R^4 で表される $-\text{CH}(R^7)\text{CONH}_2$ の R^7 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、効果の点から好ましくは水素原子、メチル基が挙げられる。一般式(2)において、 R^5 が水素原子である場合、効果の点から好ましい。一般式(2)において、 R^5 で表されるハロゲン原子は、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から好ましくは塩素原子、フッ素原子が挙げられる。一般式(2)において R^5 で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。

【0025】一般式(3)において、 R^6 が水素原子である場合、効果の点から好ましい。一般式(3)において、 R^6 で表されるハロゲン原子は、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から好ましくは塩素原子、フッ素原子が挙げられる。一般式(3)において、 R^6 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。

【0026】以下に本発明の一般式(1)で表されるアニリド誘導体の代表的な具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

【化11】

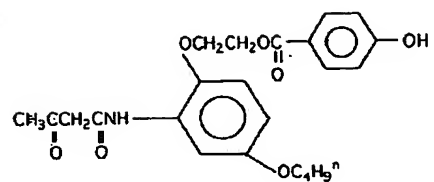
(5)

特開平9-216469

8

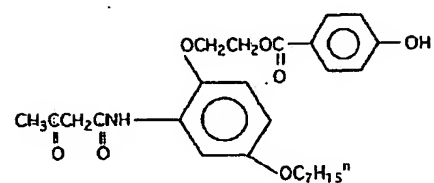
7

(1-1)



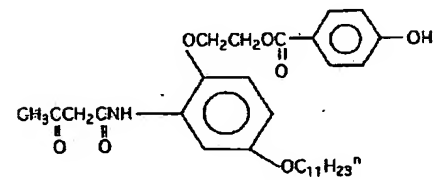
[0028]
[化12]

(1-2)

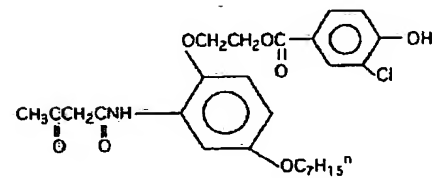


10

(1-3)



(1-4)



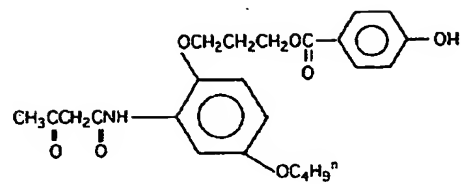
20

30

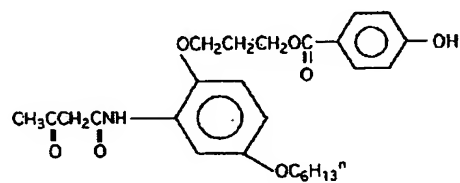
40

50

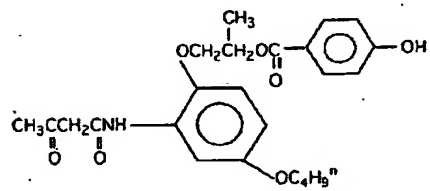
(1-5)



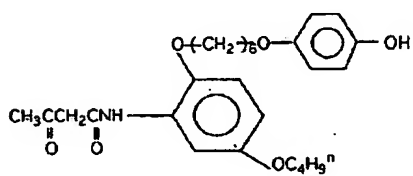
(1-6)



(1-7)



(1-8)



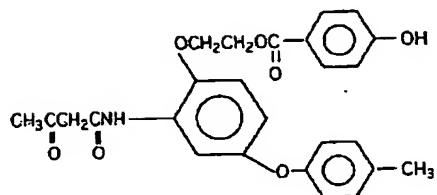
【 0 0 2 9 】

【 化 1 3 】

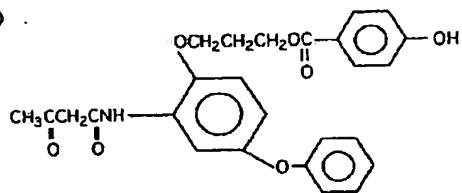
[0 0 3 0]

[化 1 4]

(1-9)

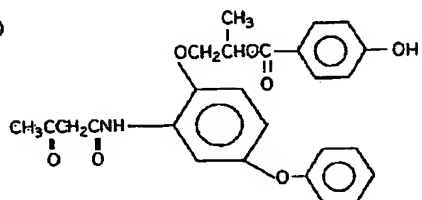


(1-10)



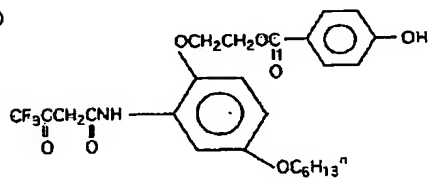
10

(1-11)



20

(1-12)



30

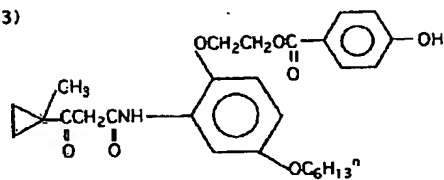
40

50

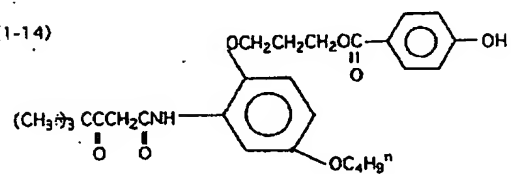
13

14

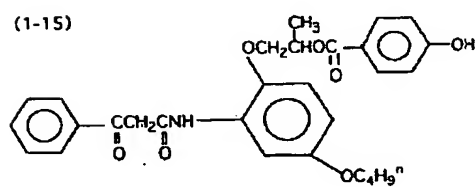
(1-13)



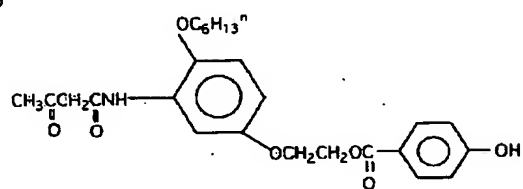
(1-14)



(1-15)



(1-16)



【 0 0 3 1 】

【 化 1 5 】

30

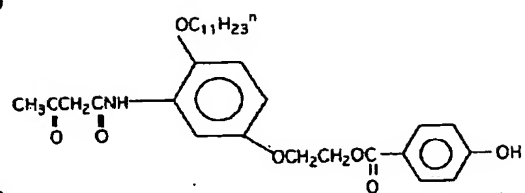
40

50

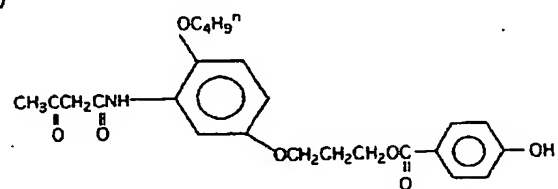
15

16

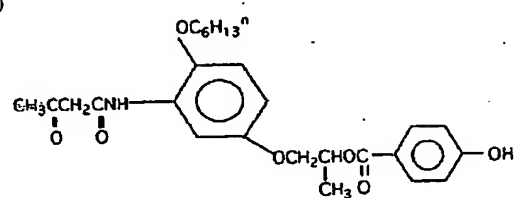
(1-17)



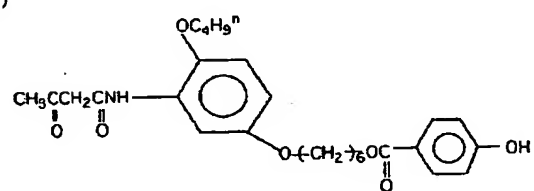
(1-18)



(1-19)



(1-20)



【0032】

【化16】

30

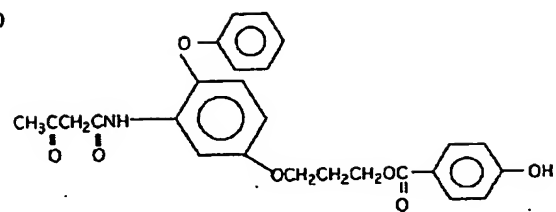
40

50

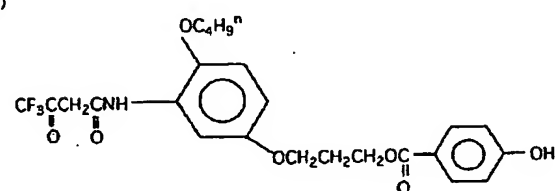
17

18

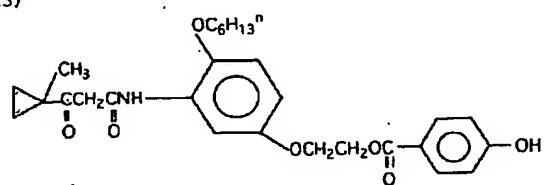
(1-21)



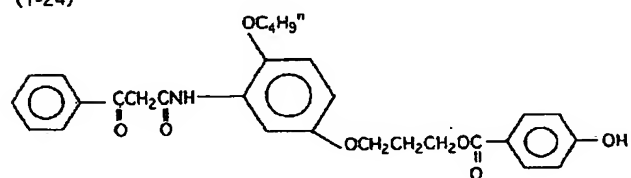
(1-22)



(1-23)



(1-24)



【 0 0 3 3 】

【 化 1 7 】

30

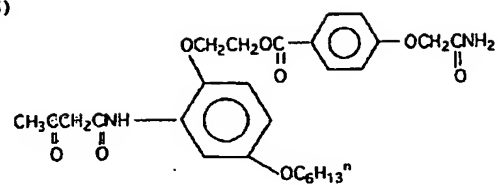
40

50

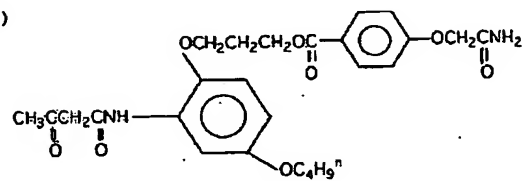
19

20

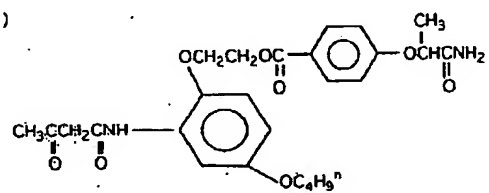
(1-25)



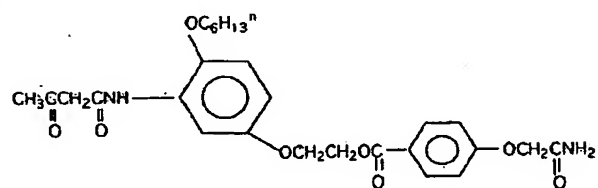
(1-26)



(1-27)



(1-28)



【0034】

【化18】

30

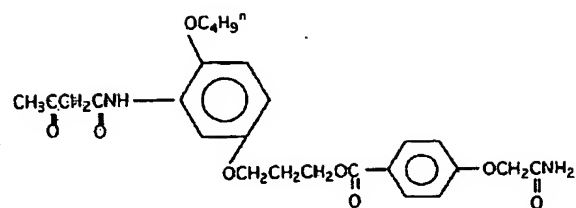
40

50

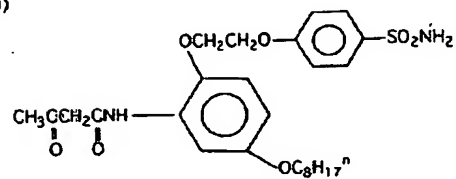
21

22

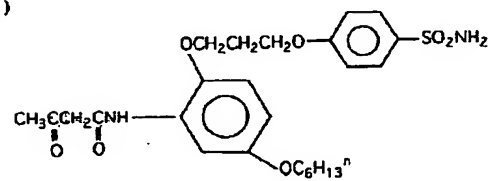
(1-29)



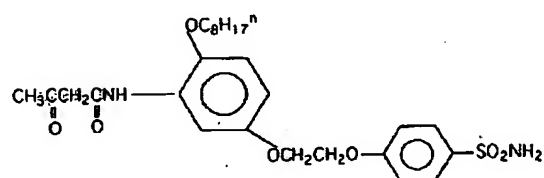
(1-30)



(1-31)



(1-32)



【 0 0 3 5 】

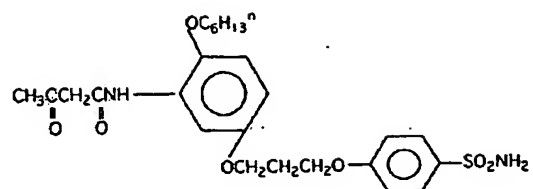
【 化 1 9 】

30

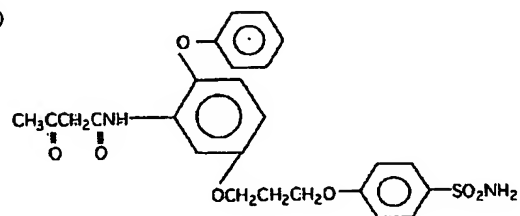
40

50

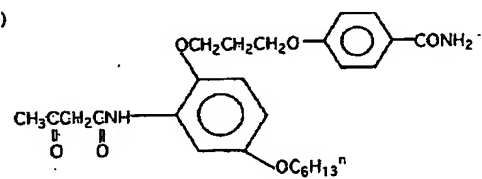
(1-33)



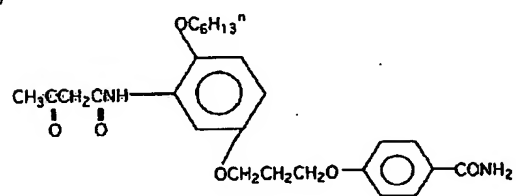
(1-34)



(1-35)



(1-36)

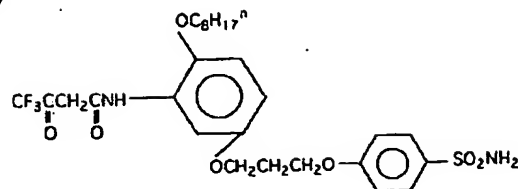


30

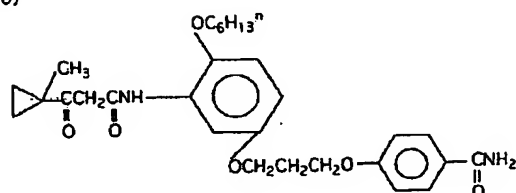
【 0 0 3 6 】

【 化 2 0 】

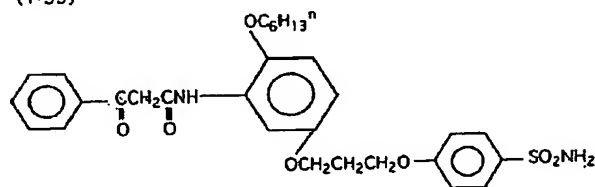
(1-37)



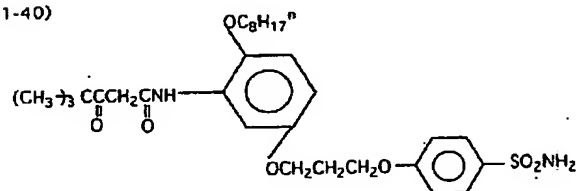
(1-38)



(1-39)



(1-40)



【0037】これら一般式(1)で表されるアニリド誘導体は公知の方法で合成できる。以下に例としては例示化合物(1-17)の合成例を示す。

【0038】合成例 化合物(1-17)の合成
 ハイドロキノン66g、ピリジン250mlの溶液にメタンスルホニルクロライド151gを25℃以下で滴下し、1時間攪拌した。反応液に水300mlを加え、析出した結晶を濾取、乾燥し、1,4-ビス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン148gを得た。1,4-ビス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン148gを濃硫酸400mlに溶解し、61%硝酸45ml、濃硫酸45mlの溶液を10℃以下で滴下し、1時間攪拌後、氷水1.5リットルに注加した。析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥し、2-ニトロ-1,4-ビス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン160gを得た。

【0039】2-ニトロ-1,4-ビス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン80gをアセトニトリル500mlに溶解し、水酸化ナトリウム17gを含む水溶液100mlを30℃以下で滴下し、室温で1時間攪拌した。反応液を水300mlに注加し、希塩酸を加えて中和後、析出した結晶を濾取し、水洗、乾燥し、2-ニトロ-4-メタンスルホニルオキシフェノール50gを得

た。2-ニトロ-4-メタンスルホニルオキシフェノール16g、炭酸カリウム12g、ジメチルアセトアミド50mlの混合液に、n-ウンデシルプロマイド16.5gを加え、80℃で1時間攪拌した。反応液に酢酸エチル300ml、氷水300mlを加え、有機層を分取し、水洗後、溶媒を留去した。この残渣に水酸化ナトリウム6g、水30ml、エタノール60mlを加え、室温で1時間攪拌した。この反応液に希塩酸を加えて中和後、酢酸エチル200mlを加えて有機層を分取後、溶媒留去して3-ニトロ-4-n-ウンデシルオキシフェノール19gを得た。

【0040】3-ニトロ-4-n-ウンデシルオキシフェノール12.4g、エチレンカーボネート4g、テトラエチルアンモニウムアイオダイド0.5gの混合物を160℃で2時間攪拌した。冷却後、酢酸エチル300ml、水300mlを加え、有機層を分取し、溶媒留去して1-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ニトロ-4-n-ウンデシルオキシベンゼンの結晶13gを得た。

【0041】1-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-ニトロ-4-n-ウンデシルオキシベンゼン7g、トリエチルアミン5g、酢酸エチル50mlの溶液に、4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド5gのトルエン溶液5

0 ml を 25℃ で滴下し、さらに 1 時間攪拌した。反応液に水 100 ml を加え、有機層を分取後、溶媒留去して 4-ベンジルオキシ安息香酸 2- (3-ニトロ-4-n-ウンデシルオキシフェノキシ) エチルエステル 11 g を得た。このエステル体に酢酸エチル 100 ml、10%-パラジウムカーボン 1 g を加え、50℃ で 2 時間常圧水添を行った。反応液を濾過後、濾液を濃縮して 4-ヒドロキシ安息香酸 2- (3-アミノ-4-n-ウンデシルオキシフェノキシ) エチルエステル 9 g を得た。

【0042】 4-ヒドロキシ安息香酸 2- (3-アミノ-4-n-ウンデシルオキシフェノキシ) エチルエステル 9 g、アセトニトリル 30 ml の溶液を加熱還流し、この中へジケテン 1.9 g を滴下した。反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（流出溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=1/1）にて精製し、ヘキサン/酢酸エチル（20/1）混合溶媒から再結晶して、化合物（1-17）3 g を得た。

【0043】 これら一般式（1）で表されるアニリド誘導体は単独で用いてもよいし、2 種以上併用することもできる。これらアニリド誘導体の添加量は、感熱記録層中に 0.02~5 g/m² の範囲で用いられ、効果の点から好ましくは 0.1~4 g/m² の範囲で用いられる。添加量が 0.02 g/m² 未満では発色性の点で、5 g/m² を越えると塗布適性の点で、いずれも好ましくない。

【0044】 次に一般式（4）で表されるジアゾニウム塩化合物について詳細に述べる。一般式（4）において、Y で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から好ましくは塩素原子、フッ素原子が挙げられる。一般式（4）において、Y で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。一般式（4）において、Y で表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、効果の点から好ましくはメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。一般式（4）において、Y で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メトキシフェノキシ基、クロロフェノキシ基等が挙げられ、効果の点から好ましくはフェノキシ基が挙げられる。

【0045】 一般式（4）において、R⁸、R⁹ で表されるアルキル基としては、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、s-ペンチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、効果の点から好ましくはプロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる。また、R⁸、R⁹ としては、置換アルキル基としてアリル基も好適に用いられる。R⁸、R⁹ の総炭素数は 6 以上が好ましく、より好ましくは 8 以上である。

【0046】 X⁻ で表される対アニオンとしては、ポリ

フルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン等が挙げられ、水溶性が低く、有機溶剤に可溶な点からテトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンが好ましい。

【0047】 一般式（4）で表されるジアゾニウム塩化合物は特開平 7-96671 号に記載の化合物を含む。融点は 30℃ から 200℃ の範囲のものが好ましいが、取り扱いやすさの点から 50℃ から 150℃ の範囲のものが好ましい。

【0048】 本発明においてジアゾニウム塩化合物は、感熱記録層中に 0.02~3 g/m² の範囲で用いられ、効果の点から好ましくは 0.1~2 g/m² の範囲で用いられる。本発明においてジアゾニウム塩化合物はマイクロカプセルに内包させることが保存性の観点から好ましい。マイクロカプセル化の方法に関しては特に限定されるものではなく、ゼラチン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メラミン等の壁材を用いて従来公知の方法でカプセル化することができる。マイクロカプセル化の方法の詳細については特開平 2-141279 号公報に記載されている。また、カプセル化時、ジアゾニウム塩化合物の分散溶媒として高沸点有機溶媒を使用してもよい。この有機溶媒に関しては特に限定されるものではなく、フタル酸アルキル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪族エステル、トリメシン酸エステル等従来公知のものを使用することができる。詳細については特開平 7-17145 号公報に記載されている。

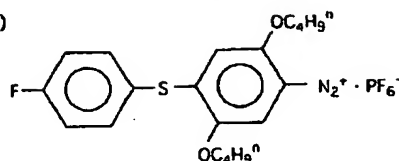
【0049】 以下に本発明の一般式（4）で表されるジアゾニウム塩化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

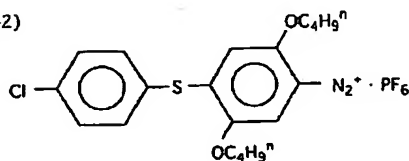
【化 21】

29

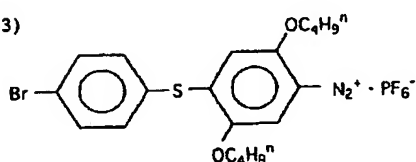
(4-1)



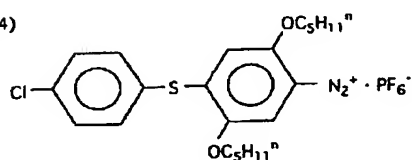
(4-2)



(4-3)



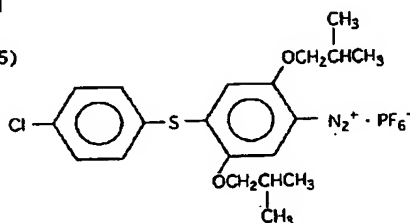
(4-4)



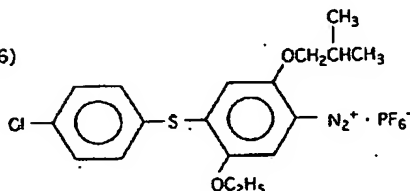
【0051】

【化22】

(4-5)



(4-6)

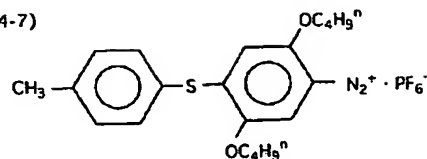


【0052】

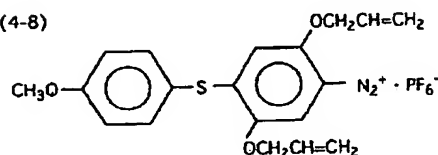
【化23】

30

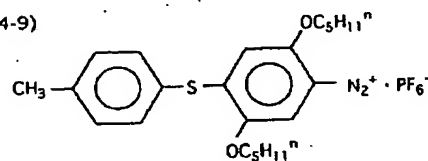
(4-7)



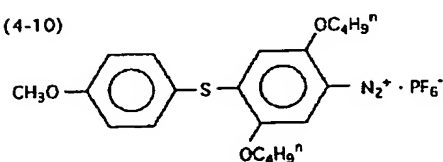
(4-8)



(4-9)



(4-10)



【0053】本発明においては熱現像時に系を塩基性にシカップリング反応を促進する目的で、本発明の一般式

(1) で表されるアニリド誘導体以外に第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いる。

【0054】これらの有機塩基の具体例としてはN, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、ト

リフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N, N-ジ-n-ブチルアミノエチルエステル、4-(3-N, N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N, N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。これらの詳細については、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。これらの有機塩基は、単独でも2種以上併用でも用いることができる。

【0055】本発明においてカプラー及び有機塩基の使用量については、特に限定されるものではないが、カプラー及び有機塩基共に、ジアゾニウム塩化合物1モルに対して1~30モルの範囲で使用することが好ましい。本発明に用いられるカプラーは、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化物として用いることもできる。固体分散方法及び乳化方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号公報に記載されている。

【0056】本発明においては、一般式(1)で示されるアニリド誘導体の他にも発色反応を促進させる目的のために発色助剤を加えることができる。これらの発色助剤としてはフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、カプラーあるいは、塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度が得られるものと考えられる。

【0057】本発明の記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤(光照射により遊離基を発生する化合物)やエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を用いることができる。これらの詳細については特開平7-223368号等に記載されている。また、この他にも必要に応じて各種の有機または無機顔料、各種安定化剤、酸化防止剤、紫外線透過率調整機能を有する化合物などを添加することもできる。

【0058】本発明において使用できるバインダーとしては、特に限定されるものではなく、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、スチレ

ン、アクリル酸共重合体等、従来公知のバインダーを使用することができる。詳細については特開平2-141279号公報に記載されている。

【0059】本発明の記録材料は、ジアゾニウム塩化合物、一般式(1)で示されるアニリド誘導体、及びその他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して固分2~30g/m²の感熱記録層を設ける。

【0060】本発明の記録材料においては、ジアゾニウム塩化合物、一般式(1)で示されるアニリド誘導体などが上記方法に記したように同一層に含まれていても良いし、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特開昭61-54980号明細書等に記載した中間層を設けた後、感熱記録層を塗布することもできる。

【0061】本発明に用いられる支持体としては、従来公知の支持体を用いることができる。具体的には、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体で、あるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、20~200μmのものが用いられる。

【0062】本発明の感熱記録材料は多色感熱記録材料に使用することができる。本発明の材料は、このような光定着型多色感熱記録材料に用いることによって、生保存性が改良され、発色濃度に優れた黄発色性を有するという本発明の効果を顕著に発揮する。

【0063】この多色感熱記録材料(感光感熱記録材料)については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる2種のジアゾニウム塩化合物をそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層2層(B層、C層)と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第1の感熱記録層(A層)、極大吸収波長360nm±20nmであるジアゾニウム塩化合物

物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第2の感熱記録層(B層)、極大吸収波長 400 ± 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第3の感熱記録層(C層)とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0064】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層(C層)を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に 400 ± 20 nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層(B層)が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに 360 ± 20 nmの光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層(A層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0065】本発明の記録材料に画像を形成する場合、下記の方法を用いることが出来る。1つは、原稿を用いて露光して潜像を形成せしめた後、この像形成部以外に光照射を行うことにより定着させる方法、もう1つは、熱ペン、サーマルヘッド等の熱により発色画像を得た後、画像部以外を光照射することにより定着させる方法である。いずれの方法も好ましく用いることが出来る。露光用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられ、この発光スペクトルが記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルにほぼ一致していることが、像形成部以外を効率良く光定着させることができて好ましい。また、材料を加熱して現像する工程において、加熱手段としては、熱ペン、サーマルヘッド、赤外線、高周波、ヒートブロック、ヒートローラー等を用いることができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。なお、実施例中の「部」は全て重量部を示す。

【実施例1】

【カプセル液Aの調製】：酢酸エチル19部に明細書中で具体例として記載したジアゾニウム塩化合物(4-7)2.8部、トリクレジルフォスフェート10部を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁剤としてタケネートD-110N(武田薬品工業製)7.6部を

加えて均一に混合し、1液を得た。次に、フタル化ゼラチンの8重量%水溶液46.1部、水17.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部の混合液に上記1液を添加し、 40°C 、 10000 r. p. m. で10分間乳化分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら 40°C で3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液Aを得た。カプセルの粒径は $0.35\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0067】【カップリング成分/塩基乳化液Bの調製】：酢酸エチル8部に明細書中で具体例として記載したアニリド誘導体(1-17)2.4部、トリフェニルグアニジン2.5部、4-ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル3.2部、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン2.5部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール3.5部、トリクレジルフォスフェート0.64部、マレイン酸ジエチルエステル0.32部を溶かしII液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液32部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液5部、水30部を 40°C で均一に混合した中にII液を添加しホモジナイザーを用いて 40°C 、 10000 r. p. m. で10分間乳化分散した。得られた乳化物を 40°C で2時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の重量を加水により補い、カップリング成分/塩基乳化液Bを得た。

【0068】【塗布液Cの調液】：カプセル液A6部、水4.4部、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液1.9部を 40°C で均一に混合した後、カプラー/塩基乳化液B8.3部を添加し、均一に混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

【保護層塗布液Dの調液】：ポリビニルアルコール(重合度1700、鹼化度88%)10%水溶液32部、水36部を均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

【0069】【塗布】：上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に、順次塗布と 50°C での乾燥を行い、目的のジアゾ感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は、各々 6.4 g/m^2 、 1.05 g/m^2 であった。

【0070】【発色および定着の試験】：京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが 40 mJ/mm^2 となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めジアゾ感熱記録層に熱印字し、画像を得た後、発光中心波長が 420 nm 、出力 40 W の紫外線ランプを用いて15秒間全面光照射した。マクベス濃度計にて、得られた試料の発色部の濃度を測定した。

【0071】【生保存性の試験】：記録前の感熱記録材料を 60°C で、30%RHの条件下72時間強制保存した。強制保存前、及び強制保存後の感熱記録材料の地肌

部の濃度を測定した。

【0072】〔実施例2～3〕実施例1で用いた化合物(1-17)の代わりに、それぞれ(1-28)〔実施例2〕、(1-33)〔実施例3〕を用いて乳化液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作成し画像を形成させた。マクベス濃度計にて、得られた試料の発色部濃度及び地肌部濃度を測定した。

【0073】〔比較例1～2〕実施例1で用いた化合物(1-17)の代わりに、それぞれ3-オキソブタン酸

2', 5'-ジメトキシ-4'-クロロアニリド〔比較例1〕、3-オキソブタン酸2'-n-ウンデシルオキシ-5'-(2-ベンゾイルオキシエトキシ)アニリド〔比較例2〕を用いた他は実施例1と同様な操作を行い、画像を形成させた。

【0074】発色濃度及び地肌濃度測定の結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	カプラー	発色濃度	地 肌 濃 度	
			保存前	保存後
実施例1	本発明のカプラー(1-17)	0.91	0.06	0.09
実施例2	本発明のカプラー(1-28)	0.88	0.06	0.09
実施例3	本発明のカプラー(1-33)	0.90	0.06	0.09
比較例1	従来のカプラー1)	1.01	0.12	0.24
比較例2	従来のカプラー2)	0.82	0.06	0.08

1) 3-オキソブタン酸2', 5'-ジメトキシ-4'-クロロアニリド

2) 3-オキソブタン酸2'-n-ウンデシルオキシ-5'-(2-ベンゾイルオキシエトキシ)アニリド

【0076】表1から明らかなように、本発明の一般式(1)で表されるアニリド誘導体を用いた黄発色型の感熱記録材料は発色濃度が高く、保存性に優れることがわかる。

【0077】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、上記構成としたので、記録前の保存性(生保存性)、発色濃度、黄発色性が大幅に改良されるという優れた効果を奏する。